

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09278817 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 10 . 97**

(51) Int. Cl

C08F 4/642
C08F 10/00

(21) Application number: **08094581**

(22) Date of filing: **17 . 04 . 96**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(72) Inventor: **KADOI YASUNORI**
NAKANAGA KENJI
MACHIDA SHUJI

**(54) OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND
PRODUCTION OF OLEFINIC POLYMER
THEREWITH**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic component usable as a substitute for aluminosilicate to exhibit a high activity on the polymerization of an olefin, which can be synthesized under mild conditions and which has a high storability, and also to provide a process for producing an olefinic polymer therewith.

SOLUTION: This catalyst comprises (A) a compound of a transition metal of the Groups 4 to 6 of the periodic

table which comprises a cyclopentadienyl group, a crosslinked cyclopentadienyl group or a restrained geometric cyclopentadienyl group or a derivative thereof coordinated with a σ -ligand, (B) an organoaluminum compound of the formula: $R_r AlT_{3-r}$ (wherein R is a hydrocarbon group, T is a hydrogen, an alkoxy group or a halogen, and r is an integer of 1 to 3), and (C) an aromatic compound having at least two hydroxyl groups bonded to the aromatic ring. A process for producing an olefinic polymer in the presence of the catalyst is also provided.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278817

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642 10/00	M F G		C 0 8 F 4/642 10/00	M F G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-94581

(22) 出願日 平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 門井 泰憲

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 中長 健二

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 町田 修司

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 オレフィン系重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミノキサンの代替としてオレフィン重合に対して高活性を示し、また温和な条件で合成ができ、保存安定性が良好な触媒成分及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) シクロペンタジエニル基、架橋したシクロペンタジエニル基、拘束幾何型シクロペンタジエニル基又はそれらの誘導体とσ配位子が配位した周期律表4～6族の遷移金属化合物、(B) R_r A I T

※ (R:炭化水素基、T:水素、アルコキシ基、ハロゲン、r:1～3の整数)で表される有機アルミニウム化合物、及び(C)芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物からなるオレフィン系重合用触媒を提供する。また、それを用いたオレフィン系重合体の製造方法を提供する。



1

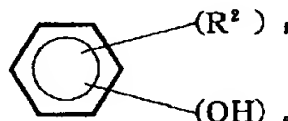
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シクロペンタジエニル基、架橋した2つのシクロペンタジエニル基、拘束幾何型シクロペ

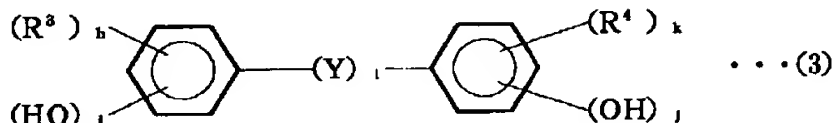


〔式中、 R^1 は、炭素数1～20の炭化水素基、 T は水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、 r は1～3の整数である。〕で表される有機アルミニウム化合物及び(C)芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物からなるオレフィン系重合用触媒。

※10



【化2】



〔式中、 R^2 は、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子のいずれかを示し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。 R^3 及び R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、フェニル基又はシクロヘキシル基のいずれかを示し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。 Y は、 CHR^5 、 CR^5_2 、 $C=O$ 、 NR^5 、 PR^5 、 $R^5P=O$ 、 O 、 S 、 SiR^5R^6 、 CR^5_3 、 $PhCR^5_2$ 、シクロヘキシリデン又はシクロペンチリデンのいずれかを示す(R^5 、 R^6 は炭素数1～20の炭化水素、 Ph は、フェニル基を示す。)。) f は0～4の整数、 g は2～6の整数、 h 及び k は0～4の整数、 i 及び j は1～5の整数、 l は0～5の整数を示す。〕

【請求項3】 (B)の有機アルミニウム化合物と(C)の芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物を予め反応させた後、(A)の遷移金属化合物と接触させる請求項1又は2に記載のオレフィン系重合用触媒。

【請求項4】 上記の請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン系重合用触媒を用いてオレフィンを重合するオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】本発明は、オレフィン系重合用触媒及び該触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】メタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いてオレフィンが重合できることは公知である(特開昭58-19303号公報等)。この方法では、オレフィンの重合は、遷移金属化合物当たり極めて高い重合活性が得られている。しかし、ここで用いられ

(2)

特開平9-278817

2

*ンタジエニル基又はそれらの誘導体と σ 配位子が配位した周期律表4～6族の遷移金属化合物、(B)下記の一般式(1)



※【請求項2】 (C)の芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物が下記の一般式(2)又は(3)で表されるものである請求項1に記載のオレフィン系重合用触媒。

【化1】



るアルミノキサンは、トリメチルアルミニウムに縮合剤として水を添加し、加水分解して製造される特定の構造を有するオリゴマーであり、トリメチルアルミニウムと水との反応は非常に激しく、反応の制御が非常に困難である。

【0003】また、アルミノキサンオリゴマーが生成した段階で反応をとめて、重合活性の低いポリマーの生成を抑える必要がある等、安全性、反応制御性の面で問題がある。さらに、このようにして得られたアルミノキサンオリゴマーは非常に反応性が高く、少量の水分の混入によって不活性化してしまうため、長期間の保存は困難である等の取扱の面からも問題がある。

【0004】これらの問題を解決すべく、アルミノキサンの代わりとして、トリアルキルアルミニウムとソルビトール等のヒドロキシ基を有する化合物の反応生成物を用いる方法(特開平1-101303号公報)あるいは有機アルミニウム化合物とシランジオールとの反応生成物を用いる方法(特開平2-22306号公報)が開示されているが、いずれも重合活性が低く、実用上使用できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を鑑み、アルミノキサンの代替としてオレフィン重合に対して高活性を示し、また温和な条件で合成ができ、保存安定性が良好な触媒成分及びそれを用いたオレフィンの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、以下に示す触媒成分及びそれを用いたオレフィンの製造方法がその目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成し

50



3

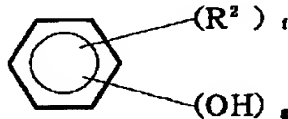
たものである。すなわち、本発明は、以下の製造方法を提供するものである。

(1) (A) シクロペンタジエニル基、架橋した2つの*

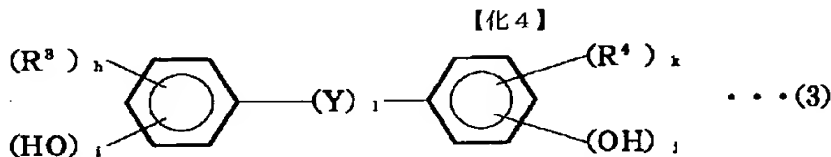


〔式中、 R^1 は、炭素数1～20の炭化水素基、 T は水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、 r は1～3の整数である。〕で表される有機アルミニウム化合物及び(C)芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物からなるオレフィン系重合用触媒。

※10

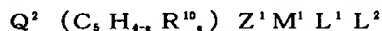
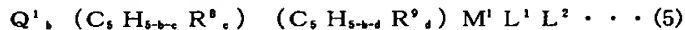
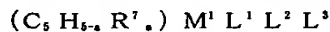


【0008】



【0009】〔式中、 R^2 は、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子のいずれかを示し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。 R^3 及び R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、フェニル基又はシクロヘキシル基のいずれかを示し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。 Y は、 CHR^5 、 CR^5_2 、 $C=O$ 、 NR^5 、 PR^5 、 $R^5P=O$ 、 O 、 S 、 SiR^5R^6 、 CR^5_2Ph 、 CHR^5_2 、シクロヘキシリデン又はシクロペンチリデンのいずれかを示す(R^5 、 R^6 は炭素数1～20の炭化水素、 Ph は、フェニル基を示す。)。fは0～4の整数、gは2～6の整数、h及びiは0～4の整数、j及びkは1～5の整数、lは0～5の整数を示す。〕

(3) (B) の有機アルミニウム化合物と (C) の芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物★



で表される周期律表4～6族の遷移金属化合物である。

【0011】式中、 M^1 は周期律表4～6族の遷移金属であり、好ましくは、チタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを示す。特に好ましい M はチタニウムである。

(C_5H_5, R^7)、(C_5H_5, R^8)、(C_5H_5, R^9)及び(C_5H_5, R^{10})は、シクロペンタジエニル基又はそれらの誘導体であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、炭化水素基が好ましい。この炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基

(3)

特開平9-278817

4

* シクロペンタジエニル基、拘束幾何型シクロペンタジエニル基又はそれらの誘導体と σ 配位子が配位した周期律表4～6族の遷移金属化合物、(B) 下記の一般式(1)

... (1)

※ (2) (C) の芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物が下記の一般式(2)又は(3)で表されるものである上記(1)に記載のオレフィン系重合用触媒。

【0007】

【化3】

... (2)

【化4】

... (3)

★物を予め反応させた後、(A)の遷移金属化合物と接触させる上記(1)又は(2)に記載のオレフィン系重合用触媒。

(4) 上記の(1)～(3)のいずれかに記載のオレフィン系重合用触媒を用いてオレフィンを重合するオレフィン系重合体の製造方法。

【0010】

【発明の実施形態】以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。本発明のオレフィン系重合用触媒の内、(A)のシクロペンタジエニル基、架橋した2つのシクロペンタジエニル基、拘束幾何型シクロペンタジエニル基又はそれらの誘導体と σ 配位子が配位した周期律表4～6族の遷移金属化合物は、典型的には下記の一般式(4)～(6)

... (4)

... (6)

として、シクロペンタジエニル基と結合していてもよく、また複数个存在する場合には、その2個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、これらの代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基、ベンゾインデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～12ものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、 $SiR^{11}R^{12}R^{13}$ (R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は炭素数1～20の炭化水素基)等が挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $PR^{14}R^{15}$ 、 $NR^{16}R^{17}$ 、 $BR^{18}R^{19}$ 等が

50

挙げられる。

【0012】 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ σ 結合により該 M^1 に配位する σ 配位子である。この σ 配位子としては、例えば、 R^u 、 OR^u 、 SR^u 、 SO_3R^u 、 NR^uR^v 、 PR^uR^v 、 NO_2 、ハロゲン原子、1-ピロリル及び1-ピロリジニルを好ましく挙げることができる。ここで、 R^u 及び R^v は炭素数1~20の炭化水素基又は炭化水素基を含むシリル基である。そして、 σ 配位子の少なくとも一つがハロゲン原子、 OR^u 、 NR^uR^v 又は PR^uR^v であることが好ましい。前記の R^u 及び R^v において、炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。また、炭化水素基を含むシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。さらに、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【0013】 Q^1 は2つのシクロペンタジエニル基又はその誘導体(C_5H_5 、 R^w)及び(C_5H_4 、 R^w)を架橋する結合性基を、 Q^2 は、シクロペンタジエニル基又はその誘導体(C_5H_5 、 R^w)と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。この Q^1 及び Q^2 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素又はアルミニウムを含む炭化水素基(低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基等)等が挙げられる。これらの中では、アルキレン基及びシリレン基が好ましい。bは1又は2である。

【0014】 Z^1 は酸素、硫黄、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のチオアルコキシ基、炭素数1~40、好ましくは1~18の窒素含有炭化水素基、炭素数1~40、好ましくは1~18のリン含有炭化水素基を示す。aは0~5の整数、c、dは、b=1のときはそれぞれ0~4の整数、b=2のときはそれぞれ0~3の整数、eは0~4の整数を示す。

【0015】前記一般式(4)で表される遷移金属化合物としては、例えば、シクロペンタジエニルチタントリメチル、シクロペンタジエニルチタントリエチル、シクロペンタジエニルチタントリ(n-プロピル)、シクロペンタジエニルチタントリイソプロピル、シクロペンタジエニルチタントリ(n-ブチル)、シクロペンタジエニルチタントリイソブチル、シクロペンタジエニルチタ

トリ(sec-ブチル)、シクロペンタジエニルチタントリ(t-ブチル)、メチルシクロペンタジエニルチタントリメチル、1,2-ジメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-プロピル)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロピル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-ブチル)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリイソブチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(sec-ブチル)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(t-ブチル)、シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、シクロペンタジエニルチタントリイソプロボキシド、シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、メチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、(n-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-プロボキシド)、ジメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロボキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリ(n-プロボキシド)、ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリイソプロボキシド、ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタントリ(n-プロボキシド)、ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタントリイソプロボキシド、ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-プロボキシド)、トリメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロボキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、トリエチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、[ビス(ジメチルシリル)、メチル]シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、[ジ(t-ブチル、メチル)]シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、テトラメチルシクロ

ペンタジエニルチタントリメトキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリ (n-プロポキシド)、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリ (n-ブトキシド)、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリイソブトキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリ (sec-ブトキシド)、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリ (t-ブトキシド)、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、4-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、4-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、〔テトラメチル、4-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリ (n-プロポキシド)、〔テトラメチル、4-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、〔テトラメチル、4-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、4-メチルフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、4-メチルフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、〔テトラメチル、4-メチルフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリ (n-プロポキシド)、〔テトラメチル、4-メチルフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、〔テトラメチル、4-メチルフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、ベンジル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、ベンジル〕シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、〔テトラメチル、ベンジル〕シクロペンタジエニルチタントリ (n-プロポキシド)、〔テトラメチル、ベンジル〕シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、〔テトラメチル、ベンジル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、2-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、2-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、〔テトラメチル、2-メトキシフェニル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、エチル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、エチル〕シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、〔テトラメチル、エチル〕シクロペンタジエニルチタントリ (n-プロポキシド)、〔テトラメチル、エチル〕シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、〔テトラメチル、エチル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、n-ブチル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、n-ブチル〕シクロペンタジエニ

ルチタントリ (n-プロポキシド)、〔テトラメチル、n-ブチル〕シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、〔テトラメチル、n-ブチル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、フェニル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、フェニル〕シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、〔テトラメチル、フェニル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、〔テトラメチル、トリメチルシリル〕シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、〔テトラメチル、トリメチルシリル〕シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (n-プロポキシド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (n-ブトキシド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリイソブトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (sec-ブトキシド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (t-ブトキシド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (シクロヘキソキシド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、シクロペンタジエニルチタントリベンジル、インデニルチタントリメトキシド、インデニルチタントリエトキシド、インデニルチタントリメチル、インデニルチタントリベンジル、シクロペンタジエニルチタントリ (メタンスルホニル)、トリメチルシクロペンタジエニルチタン (トリベンゼンスルホニル)、テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリ (エタンスルホニル)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (メタンスルホニル)、シクロペンタジエニルチタントリス (ジメチルアミド)、トリメチルシクロペンタジエニルチタントリス (ジメチルアミド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリス (ジベンジルアミド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリス (ジメチルアミド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリス (ジエチルアミド)、シクロペンタジエニルチタントリ (ニトロ)、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (ニトロ) 等、並びにこれらの化合物におけるチタンをジルコニウム又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0016】さらには、シクロペンタジエニルチタンジメチルモノクロリド、シクロペンタジエニルチタンモノエチルジクロリド、シクロペンタジエニルチタンジ (n-プロピル) モノクロリド、シクロペンタジエニルチタンジイソプロピルモノクロリド、シクロペンタジエニルチタンジ (n-ブチル) モノクロリド、シクロペンタジエニルチタンジイソブチルモノクロリド、シクロペンタジエニルチタンジ (sec-ブチル) モノクロリド、シ

10

20

30

40

50

インデニルチタントリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフルオリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリブロミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリヨージド等、並びにこれらの化合物に加えて、該化合物におけるチタンの代わりに、ジルコニウム、ハフニウムを含む対応する化合物が挙げられる。本発明の重合用触媒においては、上記

(A) 成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】前記一般式(5)で表される遷移金属化合物としては、例えば、メチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)チタニウムクロロヒドリド、エチレンビス(インデニル)メチルチタニウムクロリド、エチレンビス(インデニル)メトキシクロロチタニウム、エチレンビス(インデニル)チタニウムジエトキシド、エチレンビス(インデニル)ジメチルチタニウム、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-エチルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、エチレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、エチレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムクロロヒドリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタニウム、メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロ

ンタジエニル)ジフェニルチタニウム、メチレン(シクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、エチレン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、エチレン(2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド等のアルキレン基で架橋したシクロペンタジエニル基又はその誘導体を2個有する遷移金属化合物、ジメチルシリレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、

フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル)

(オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド等のシリレン基架橋シクロペンタジエニル基又はその誘導体を2個有する遷移金属化合物、ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド等のゲルマニウム, アルミニウム, 硼素, リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋されたシクロペンタジエニル基又はその誘導体を2個有する遷移金属化合物、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルチタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) チタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) チタニウム, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド等の配位子同士が二重架橋されたシクロペンタジエニル基又はその誘導体を2個有する遷移金属化合物、及びこれらの化合物の塩素原子を臭素原子, ヨウ素原子, 水素原子, メチル基, フェニル基等に置き換えたもの、さらには上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム, ハフニウム, ニオブ, モリブデン又はタングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

【0018】前記一般式(6)で表される遷移金属化合物



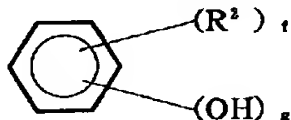
15

としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(フェニル)アミノチタニウムジクロリド、インデニル-ビス(フェニル)アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(トリメチルシリル)アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)フェニルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)デシルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラヒドロイ

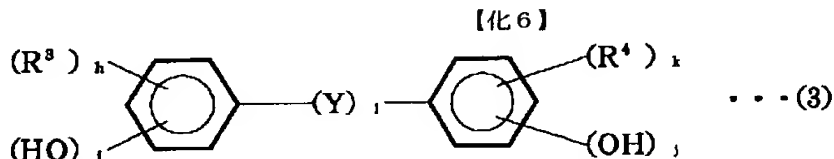


で表される有機アルミニウム化合物である。式中、 R^1 は、炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリーラルアルキル基等の炭化水素基、Tは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、rは1~3の整数を示す。

【0020】このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のアルキルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウム※



【0022】



【0023】一般式(2)の具体例として、2-メチルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン等を挙げることができる。一般式(3)の具体例として、1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール、3,3'-ジメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、3,3',5,5'-テトラメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、3,3'-ジプロポ-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、3,3',5,5'-テトラプロポ-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール等を挙げることができる。

【0024】また、一般式(3)の具体例として、4,4'-メチレンビスフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチ

(9)

特開平9-278817

16

*ウムジクロリド、ジメチルゲルミレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)フェニルアミノチタニウムジクロリド等のシクロペンタジエニル基又はその誘導体を1個有する遷移金属化合物、及びこれらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基等に置き換えたもの、さらには上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン又はタングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

【0019】本発明のオレフィン系重合用触媒の内、(B)の有機アルミニウム化合物は、下記的一般式(1)



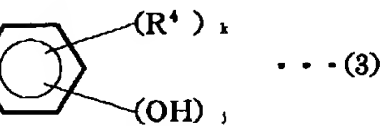
※エトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のアルキルアルミニウムアルコキシド等を挙げることができる。これらの中でトリアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好適である。本発明のオレフィン系重合用触媒の内、(C)の芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物の代表例は、ヒドロキノン類、ビスフェノール類及びそれらの誘導体である。好ましくは、一般式(2)、(3)で表されるヒドロキノン類、ビスフェノール類の誘導体である。さらに好ましくは、一般式(3)の1が0のビスフェノール類、1のメチレン架橋、エチレン架橋又はイソプロピリデン架橋のビスフェノール類である。

【0021】

【化5】



【化6】



ルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(3-ノニルフェノール)、2,2'-メチレンビス(3-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-sec-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2-フロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-フロロフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジプロモフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビスフェノール、2,4'-メチレンビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-(2-プロペニル)フェノール]、4,4'-メチレンビス(2-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジメチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)等のメチレンビスフェノール類を挙げることができる。また、4,4'-エチリデンビスフェノール、2,2'-エチリデンビス(4-メチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)等のエチリデンビスフェノール類を挙げることができる。

【0025】また、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-ヒドロキシ-5-sec-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェノール)プロパン(通称:Bis-A)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス[5-(2-ヒドロキシビフェニル)]プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-クロロ-3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、等のプロピリデンビスフェノール類を挙げることができる。

【0026】また、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン等の炭素数4個以上の鎖状炭化水素基で架橋したビスフェノール類を挙げることができる。

【0027】また、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3-tetr-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)フェ

ニルメタン、1,1-ビス[3-(6-ヒドロキシフェニル)]エチルベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エチルベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチルベンゼン、4,4'-ジ-ヒドロキシ-テトラフェニルメタン、1,1-ビス[3-(6-ヒドロキシビフェニル)]シクロヘキサン、1,4-ビス[2-(4,5-ジヒドロキシフェニル)プロピル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロピル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピル]ベンゼン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロン等の環状の炭化水素基を有する架橋基で架橋したビスフェノール類を挙げることができる。

【0028】またその他に、4,4'-チオ-ビスフェノール、4,4'-ジチオ-ビスフェノール、4,4'-チオ-ビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチル-フェノール)、4,4'-ジヒドロキシアミン、4,4'-(ジメチルシリレン)ビスフェノール、4,4'-オキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等を挙げることができる。

【0029】さらに、上記の誘導体として、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩、1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニル-チオ)-3,5-ジオキシ-ヘプタン、1,1,1-トリ(2-メチル-1-ヒドロキシフェニル)エタン、(3,4-ジヒドロキシ)ビス(2,6-ジメチル-1-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4,4',4"-メチリデントリスフェノール、1-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル]ベンゼン、4,4',4"-エチリデントリスフェノール、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェノール)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン酸、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-N-ヒドロインドール、4,4'-[(4-フロロフェニル)メチレン]ビス[2-フロロフェノール]、4,4'-[(4-フロロフェニル)メチレン]ビスフェノール、2,2'-[(2-ヒドロフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-[(3-ヒドロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、2,2'-[(4-ヒドロフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロフェニル)メチレン]ビス[2,4,6-トリメチルフェノール]、4,4'-(1-メチルエチレン)ビス[2-ニトロフェノール]、1,1,2,2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,4-ビス[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、4,4'-(4-ヒドロキシフェニル



19

(11)



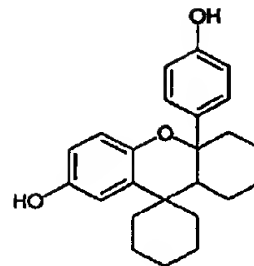
20

特開平9-278817

メチレン)ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、1,1,2,2-テトラキス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,4-ビス[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、4-[1-[4-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチル-エチル]フェノール、4-[1-[4-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-メチルヘキシル-1-メチルエチル]-2-メチルフェノール、4-[1-[4-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-メチルヘキシル-1-メチルエチル]-2,6-ジメチルフェノール、[2-ヒドロキシ-5-メチル]-1,3-ベンゼンジメタノール、

【0030】

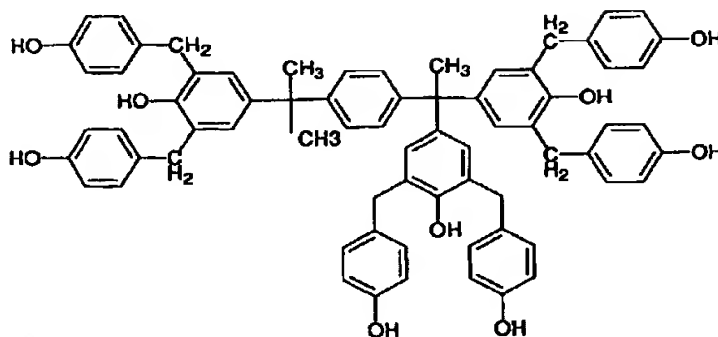
*【化7】



10 【0031】

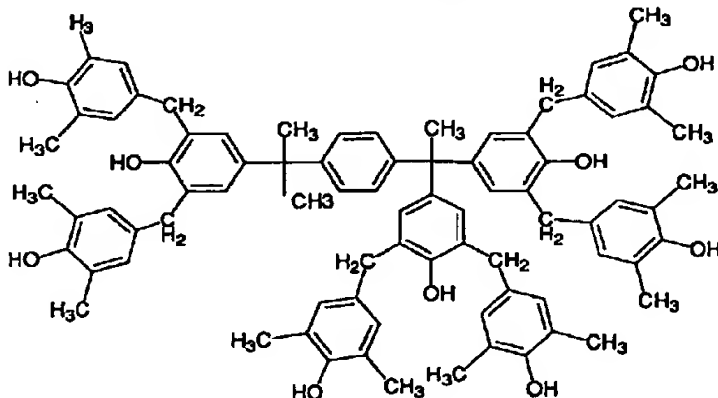
【化8】

*



【0032】

【化9】



【0033】等を挙げることができる。本発明のオレフィン系重合用触媒における(A)成分と(B)成分との使用割合は、(B)成分の有機アルミニウム化合物(アルミニウム換算)/(A)成分の遷移金属化合物のモル比が、通常1~10,000の範囲になるように選ばれる。このモル比が1未満では活性が十分に発揮されず、また10,000を超えると有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、得られる重合体中に多量に残存する原因にもなる。活性、経済性、得られる重合体の品質などの面から好ましいモル比は10~5,000の範囲であり、特に20~2,000の範囲が好適である。

【0034】また、重合反応場における(B)成分の濃度は、3.5ミリモル/リットル以下であることが好ましい。(B)成分の濃度が高すぎると、(B)成分が無駄に使用されるだけでなく、活性が低下する場合があ

る。より好ましくは2.5ミリモル/リットルである。なお、重合場における(B)成分の濃度とは、溶液重合法、スラリー重合法等では、溶媒当たりの濃度を、気相重合法では、反応容器当たりの濃度を意味する。また、(C)成分の芳香環に結合したヒドロキシ基を2個以上有する芳香族化合物は、該芳香族化合物のヒドロキシ基/(B)成分の有機アルミニウム化合物(アルミニウム換算)モル比が0.5~3の範囲になるように用いるのが好ましい。このモル比が0.5未満では活性及び共重合性の向上効果が不充分であり、また、3を超えると逆に活性や共重合性が低下する傾向がみられる。活性及び共重合性向上の面から、より好ましいモル比は1~3の範囲である。

【0035】本発明の各触媒成分の接触順序については特に制限はないが、(B)成分と(C)成分を接触させ

40

50

た後、(A)成分を接触させるかのが、触媒活性の面から好ましい。(B)成分と(C)成分を予め接触させる場合の条件としては、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下、不活性溶媒中で(B)成分と(C)成分を接触させ、通常 $-78 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で、好ましくは $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ の温度範囲で接触させるとよい。また、必要に応じて接触後、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱還流させるとよい。この不活性溶媒中としては、トルエン、ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、ヘプタン等を挙げることができる。また、反応時間は通常2~24時間である。

【0036】本発明のオレフィン系重合用触媒においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望に応じ、前記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分以外に、他の触媒成分を含有させてもよい。また、所望により、各触媒成分を適当な担体に接触させて、該担体に担持させてもよい。この担体としては、例えばシリカ、アルミナなどの無機酸化物、塩化マグネシウム等の無機ハロゲン化物、ジエトキシマグネシウム等の無機アルコキシド、あるいはポリスチレン等のポリマー等が挙げられる。本発明のオレフィン系重合体の製造方法においては、前記のようにして調製した重合用触媒の存在下、オレフィンの単独重合又はオレフィンと他のオレフィン及び/又は他の重合性不飽和化合物との共重合が行われる。

【0037】該オレフィンについては、特に制限はなく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、4-フェニルブテン-1、6-フェニルヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1、3-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、5-メチルヘキセン-1、3,3-ジメチルペンテン-1、3,4-ジメチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、3,5,5-トリメチルヘキセン-1、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロブテン-1等のハロゲン置換 α -オレフィンが挙げられる。また、上述した他のオレフィンについても、上記オレフィンの中から適宜選定すればよい。本発明においては、上記オレフィンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】また、本発明において、上記オレフィンと共重合させる他の重合性不飽和化合物としては、例えば、環状オレフィン、環状ジオレフィン、鎖状共役ジオレフィン、鎖状非共役ジオレフィン、芳香族ビニル化合物等を用いることができる。該環状オレフィンとしては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボ

ルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等が挙げられ、環状ジオレフィンとしては、例えば5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等が挙げられる。また、鎖状共役ジオレフィンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン等が挙げられ、鎖状非共役ジオレフィンとしては、例えば、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン等の1,4-ジエン類、1,5-ヘキサジエン、3-メチル-1,5-ヘキサジエン、3-エチル-1,5-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、1,5-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、1,5-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン等の1,5-ジエン類、1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、7-エチル-1,6-オクタジエン、1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、4-メチル-1,6-ノナジエン等の1,6-ジエン類、1,7-オクタジエン、3-メチル-1,7-オクタジエン、3-エチル-1,7-オクタジエン、3,4-ジメチル-1,7-オクタジエン、3,5-ジメチル-1,7-オクタジエン、1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン等の1,7-ジエン類、さらには1,11-ドデカジエン、1,13-テトラデカジエン等が挙げられる。

【0039】さらに、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレンや α -メチルスチレンをはじめ、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン等のアルキル又はアリールスチレン類、p-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-n-プロポキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-ヨードスチレン等のハロゲン化スチレン類、p-トリメチルシリルスチレン、m-トリメチルシリルスチレン、o-トリメチルシリルスチレン、p-ジメチルフェニルシリルスチレン、p-メチルジフェニルシリルスチレン、p-トリフェニルシリルスチレン等のアルキル基又はアリール基含有シリルスチレン類、p-ジメチルクロロシリルスチレン、p-メチルジクロロシリルスチレン、p-トリクロロシリルスチレン等のハロゲン含有シリルスチレン類、p-(2-プロペニル)スチレン、m-(2-プロペニル)スチレン、p-(3-ブテニル)スチレン、m-(3-ブテニル)

スチレン、*o*-（3-ブテニル）スチレン、*p*-（3-ブテニル）- α -メチルスチレン等のアルケニルスチレン類、さらには4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニル等のビニルビフェニル類、1-（4-ビニルフェニル）ナフタレン、2-（3-ビニルフェニル）ナフタレン等のビニルフェニルナフタレン類、1-（4-ビニルフェニル）アントラセン、2-（4-ビニルフェニル）アントラセン等のビニルフェニルアントラセン類、1-（4-ビニルフェニル）フェナントレン、2-（4-ビニルフェニル）フェナントレン等のビニルフェニルフェナントレン類、1-（4-ビニルフェニル）ピレン、2-（4-ビニルフェニル）ピレン等のビニルフェニルピレン類等を挙げることができる。本発明においては、オレフィンと共重合させる上記重合性不飽和化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、前記した他の α -オレフィンと併用してもよい。

【0040】そして、本発明における重合方法については特に制限はなく、例えばスラリー重合法、高温溶液重合法、気相重合法、塊状重合法等、任意の重合法を採用することができる。重合溶媒を用いる場合、その溶媒としては、例えば炭素数5～18の脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素等の不活性溶媒、具体的には*n*-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、テトラデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】さらに、重合温度については特に制限はないが、通常0～350℃、好ましくは20～250℃の範囲で選ばれる。一方、重合圧力についても特に制限はないが、通常0～150 kg/cm²G、好ましくは0～100 kg/cm²Gの範囲で選ばれる。また、重合時間は通常5分～10時間程度である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

【0042】

【実施例】次に、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例1】

1. 有機アルミニウム化合物と芳香族化合物の反応
300 mlガラス製容器にビスフェノールA [2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン] 4.57 g (20 mmol)を加え、内部を窒素置換したのち、脱水精製したトルエン100 mlを加えた。この懸濁液にトリメチルアルミニウムのトルエン溶液(2 mol/l) 10 mlを室温でゆっくりと滴下した後、さらに室温で3時間攪拌して白色懸濁液を得た。この反応物は、¹H-NMRの分析により、トリメチルアルミニウムとビスフェノールAが1:1の縮合物であることを確認した。

【0043】2. (第3級ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロライドの製造

(a) (クロロ)(シクロペンタジエニル)(ジメチル)シラン

750 mlのジエチルエーテル中の149 g(1.16 mmol)のMe₂SiCl₂の溶液を-78℃に冷却した。これに、固体のナトリウムシクロペンタジエナイド(30g, 0.34 mol)を粉末添加ロートから1.5 hrにわたって添加した。反応混合液を室温に加熱し、16 hr攪拌した。エーテル及び若干のMe₂SiCl₂を蒸留除去し、次いで真空蒸留により残留エーテル、Me₂SiCl₂及び生成物を反応中に生成したNaClから除去した。分留後に生成物を淡黄色油として良好な収率で得た。マススペクトル:m/e=158 (16%)。

【0044】(b) (第3級ブチルアミド)(シクロペンタジエニル)(ジメチル)シラン

45 ml テトラヒドロフラン (以下、THF) 中の 3.69 g(50.4 mmol)の第3級ブチルアミンの溶液に、2.00 g(12.6 mmol)の(クロロ)(シクロペンタジエニル)(ジメチル)シランを加えた。沈殿が迅速に生成した。このスラリーを数日間攪拌し、次いでアミン塩酸塩を濾過し、そして溶媒を減圧下に除去して生成物を非常に淡い黄色油として得た。収量は2.07 g(収率84%)であった。マススペクトル:m/e=195 (6%)。¹H及び¹³C-NMRは若干のシクロペンタジエンの異性体の存在を示す。

【0045】(c) ジリチウム(第3級ブチルアミド)(シクロペンタジエニル)(ジメチル)シラン 60 ml エーテル中の1.500 g(7.69 mmol)の(第3級ブチルアミド)(シクロペンタジエニル)(ジメチル)シランに、メチルリチウムの1.72 M(10.68 mmol)エーテル溶液6.21 mlを、次いで混合アルカン溶媒中の2.6 M(4.706 mmol)のブチルリチウム1.81 ml(全アルキルリチウム15.39 mmol)を徐々に加えた。生成スラリーを一夜攪拌し、次いで濾過してペンタンで洗浄し、減圧下に乾燥して生成物を白色粉末として得た。収量は1.36 g(収率85%)であった。¹H-NMR(THF d-8)によると、 δ 5.96(t, 2H)、5.87(t, 2H)、1.10(s, 9H)、0.05(s, 6H)。¹³C-NMRは(THF d-8)によると、 δ 114、105.2、103.5、52、38.3、7.3。

【0046】(d) (第3級ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド 0.700 g(3.38 mmol)のジリチウム(第3級ブチルアミド)(シクロペンタジエニル)(ジメチル)シラン及び1.128 g(3.38 mmol)のTiCl₄・(THF)₂を75 mlのトルエンを含むフラスコ中で混合した。生成する黄色のスラリーは数時間内に泥赤褐色に変わった。反応混合物を数日間攪拌し、次いで赤色溶液を濾過し、そして溶媒を減圧下に除去した。生成した結晶物質をペンタンで

スラリー化し、濾過して褐色生成物から可溶性赤色不純物を除去した。収量は 0.537 g (収率 = 51 %)。¹H-NMR (C₆D₆) によると、 δ 6.60 (t, 2H)、6.07 (t, 2H)、1.38 (s, 9H)、0.18 (s, 6H)。¹³C-NMR (C₆D₆) によると、 δ 126.3、125.6、110.0、63.7、32.2、-0.2。

【0047】3. エチレンと1-オクテンの共重合
乾燥した1リットルの攪拌機付き重合反応器を乾燥窒素で置換したのち、乾燥したトルエン 480 ml と 1-オクテン 20 ml を加えた。次いで、トリイソブチルアルミニウムを 0.5 mmol、【実施例1】-1で得られた化合物をアルミニウム原子換算で 0.5 mmol 加え、80℃に昇温後、【実施例1】-2で得られた化合物 0.2 μ mol をエチレンガスと同時に導入し、エチレン分圧 4 kg/cm²G に保ちながら80℃で60分間重合を行った。重合終了後、メタノールを重合器に投入することで重合を停止した。重合反応器の内容物を多量のメタノール-塩酸混合液に投入して脱灰した。重合生成物を濾別して、80℃で4時間減圧乾燥し、エチレン-1-オクテン共重合体 4.0 g を得た。重合活性は 41 kg/g-Ti であった。得られた共重合体の $[\eta]$ は 6.52 dl/g、融点T_mは 60.5℃、密度は 0.8737 g/cc であった。

【0048】【比較例1】【実施例1】-3において、【実施例1】-1で得られた化合物の代わりにトリメチルアルミニウムを用いたこと以外は、【実施例1】-3と同様にして重合を行ったところ、共重合体は全く得られなかった。

【比較例2】【実施例1】-1においてビスフェノールAの代わりにグルコース 1.2 g (6.7 mmol) を用いた以外は【実施例1】-1と同様にして反応混合物を得た。【実施例1】-3において、【実施例1】-1で得られ*

*た化合物の代わりに上記で得られた化合物を用いた以外は【実施例1】-3と同様にして重合を行ったが、重合体は得られなかった。

【0049】【実施例2】【実施例1】-1においてビスフェノールAの代わりに2,6-ジメチルビスA (2,2-ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチルフェニル)プロパン) 5.12 g (20 mmol) を加えた以外は、【実施例1】-1と同様にして反応混合物を得た (白色のスラリー)。また、【実施例1】-3において、【実施例1】-1で得られた化合物の代わりに上記で得られた化合物を用いた以外は【実施例1】-3と同様にして重合を行ったところ、エチレン-1-オクテン共重合体 5.3 g を得た。活性は 55 kg/g-Ti、 $[\eta]$ は 7.14 dl/g、T_mは 61.6℃、密度 0.8749 g/cc であった。

【0050】【実施例3】【実施例1】-1においてビスフェノールAの代わりに[2,2-ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン] 8.5 g (20 mmol) を用いた以外は、【実施例1】-1と同様にして反応混合物を得た (均一溶液)。また、【実施例1】-3において、【実施例1】-1で得られた化合物の代わりに上記で得られた化合物を 0.05 mmol 用いた以外は【実施例1】-3と同様にして重合を行ったところ、エチレン-1-オクテン共重合体 3.9 g を得た。活性は 41 kg/g-Ti、 $[\eta]$ は 7.02 dl/g、T_mは 60.1℃、密度 0.8754 g/cc であった。

【0051】

【発明の効果】本発明は、アルミノキサンの代替としてオレフィンの重合に対して高活性を示し、また温和な条件下で合成ができ、保存安定性が良好な触媒成分及びそれを用いたオレフィンの製造方法を提供できる。